

## ⑫ 公表特許公報(A)

平5-508686

⑬ 公表 平成5年(1993)12月2日

⑭ Int. Cl.<sup>7</sup>  
C 22 B 34/24

識別記号

庁内整理番号  
9271-4K審査請求 未請求  
予備審査請求 有

部門(区分) 3(4)

(全 6 頁)

⑮ 発明の名称 高表面積、低金属不純物のタンタル粉末の製造方法

⑯ 特 願 平3-509993

⑰ 出 願 平3(1991)5月17日

⑱ 翻訳文提出日 平4(1992)11月11日

⑲ 国際出願 PCT/US91/03499

⑳ 国際公開番号 WO91/18121

㉑ 国際公開日 平3(1991)11月28日

優先権主張 ㉒ 1990年5月17日 ㉓ 米国(US) ㉔ 524,364

㉕ 発 明 者 チャン, ホンジュ

アメリカ合衆国, ペンシルバニア 19401, ノーリスタウン, ビー  
コン ヒル サークル 511

㉖ 出 願 人 キヤボット コーポレイション

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02109-1806, ボストン, ス  
テイト ストリート 75

㉗ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

㉘ 指 定 国 AT, AT(広域特許), AU, BB, BE(広域特許), BG, BR, CA, CH, CH(広域特許), DE, DE(広域特許), DK, DK(広域特許), ES, ES(広域特許), FI, FR(広域特許), GB, GB(広域特許), GR(広域特許), HU, IT(広域特許), JP, KR, LK, LU, LU(広域特許), MC, MG, MW, NL, NL(広域特許), NO, RO, SD, SE, SE(広域特許), SU

## 請 求 の 範 囲

1. 反応器内の湿気及び空気を取り除くための十分な量の活性成分を反応器に加え、該活性成分は反応器より高い熱力学ポテンシャル及び化学的活性を有し、そして反応器内でタンタル化合物を還元剤で還元してタンタル粉末を形成することを包含する反応器内でタンタル粉末を製造する方法。

2. 該活性成分はアルカリ金属、アルカリ土類金属及び他の元素から成る群から選ばれたものである請求項1記載の方法。

3. 該還元反応の課程において、該タンタル化合物及び該還元化合物を連続的に又は増分的に反応器に投入することを包含するタンタル化合物を還元する方法である請求項2記載の方法。

4. タンタル化合物はフルオロタンタルカリウム、フルオロタンタルナトリウム、塩化タンタル及びこれらの混合物から成る群から選ばれる請求項3記載の方法。

5. 反応器内の湿気及び空気を取り除くための十分な量の活性成分を反応器に加え、該活性成分は反応器より高い熱力学ポテンシャル及び化学的活性を有し、そして反応器に該フルオロタンタルカリウムを増分的にそして該ナトリウム化合物を連続的に加えることによってフルオロタンタルカリウムをナトリウム化合物で還元し、純度の改善されたタンタル粉末を製造することを包含する反応器内でタンタル粉末を製造する方法。

6. (a) 反応器内の湿気及び空気を取り除くための十分な量の活性成分を反応器に加え、該活性成分は反応器より高い熱力学ポテンシャル及び化学的活性を有し、そして

(b) 該フルオロタンタルカリウムを増分的にそして該ナトリウム化合物を連続的に加えることによってフルオロタンタルカリウムを

ナトリウム化合物で還元し、純度の改善されたタンタル粉末を製造する工程を含む反応器内でタンタル粉末を製造する方法。

7. 該活性成分はアルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群から選ばれる請求項6記載の方法。

8. 該活性成分の量は少なくとも約1グラムである請求項7記載の方法。

9. 反応器内の湿気及び空気のとてを取り除くための十分な量のナトリウムを反応器に加え、該ナトリウム量は反応器より高い熱力学ポテンシャル及び化学的活性を有し、そして該フルオロタンタルカリウム及び該ナトリウム化合物はそれぞれ増分的及び連続的方法により反応器に加え、フルオロタンタルカリウムをナトリウム化合物で還元して純度の改善されたタンタル粉末を形成することを包含する反応器内でタンタル粉末を製造する方法。

10. 該ナトリウムの十分な量は少なくとも約1グラムである請求項9記載の方法。

11. 該タンタル粉末は15ppm より少ないニッケル及び鉄不純物を含む請求項10記載の方法。

## 明 細 書

高表面積、低金属不純物のタンタル粉末の製造方法

## 技術分野

本発明は高表面積、高純度のタンタル粉末の製造方法に関する。

## 背景技術

種々の用途の中で、タンタル粉末は一般にタンタルコンデンサー (capacitor) の製造に使用される。固体タンタルコンデンサーは、代表的にはタンタル粉末を押圧してペレットにし、炉の中で焼結して多孔体を形成し、そしてこの多孔体を適当な電解液の中で陽極酸化して焼結多孔体の内部及び外部面に連続した誘電酸化膜を形成して製造される。このように形成された陽極での気孔は、次いで陰極電解液によって充填される。次いでこの詰った気孔の全陽極体を封入してコンデンサーにする。

一般にタンタルコンデンサーの性能は、コンデンサーの静電容量、電圧能力及び漏れ電流によって判断される。これらの特性は、タンタル粉末及びコンデンサーの製造工程によって決められる。タンタル粉末の表面積は、高品質のコンデンサーを製造するためには重要なことである。高表面積のタンタル粉末は高表面積の陽極を製造するのに使用される。所定の電圧での陽極容量は、陽極表面積に直接関係する。それ故に、高表面積の陽極は望ましいものである。

タンタル粉末の純度は、また高品質のコンデンサーを製造するために重要である。タンタル粉末の金属及び非金属の不純物は、コンデンサーの製造工程で形成される誘電酸化膜の品質の低下を来し、そしてコンデンサーの電流の多くの漏れの原因となる。不純物のより

少ないタンタル粉末を使用すると、誘電酸化膜の品質の低下を抑え、そして電流の漏れがより少ない。それ故に高純度のタンタル粉末は望ましいものである。

コンデンサーの製造で高温で焼結すると、不純物による電流の漏れは軽減される傾向にある。しかしながら、この方法は陽極の正味の表面積を減少し、それ故にコンデンサーの容量を減少することになる。

タンタル粉末は、一般には1又は2つの方法、即ち機械的方法又は化学的方法により製造される。機械的方法は、タンタル粉末を電子線により溶融してインゴットにし、このインゴットを水素化し、水素化合物を粉砕し、酸水素化し、酸で洗浄しそして加熱処理を行う。一般にこの方法により得られた高純度の粉末は、高電圧又は高い信頼性を必要とするコンデンサーに使用される。しかしながら、機械的方法は高価な生産費用が伴う。更に加えて、機械的方法によって得られたタンタル粉末は、一般に表面積が小さい。

他の一般的に用いられるタンタル粉末の製造方法は化学的方法である。この化学的方法は、通常還元試薬といわれる活性金属によって、タンタル化合物を化学的に還元し、そして次いでこのタンタル粉末を酸及び熱処理を行う。限定するつもりのもではないが、代表的なタンタル化合物は、フルオロタンタルカリウム ( $K_2TaF_7$ )、フルオロタンタルナトリウム ( $Na_2TaF_7$ )、塩化タンタル ( $TaCl_5$ ) 及びこれらの混合物が含まれる。一般に、還元試薬はタンタル化合物を処理してナトリウム、カリウム又はその混合物を含むタンタル金属に還元できるものである。粉末は時として更に粉砕して表面積又は多孔度を増加させる。化学的方法によって得られたタンタル粉末は、一般に機械的方法によって得られた粉末より高表面積を有する。しかしながら、化学的方法によって得られたタンタル粉末は、

一般に機械的方法によって得られた粉末より不純物が多い。

より詳細には、化学的方法によるタンタル粉末の製造には種々の方法が採用されている。例えば、米国特許第 4,087,736号である。キャボット社に付与され、本発明方法においても文献として引用した米国特許第 4,584,599号の背景技術の項において代表的な方法が説明されている。

フルオロタンタルカリウム ( $K_2TaF_7$ )、タンタル塩、塩化ナトリウムの如き稀釈塩により溶融浴中で電解的にタンタルに還元される。生産量は電流及び電圧の電解パラメータによって規制される。得られる温度勾配は収率を阻止するので、生産量は比較的低い。得られたタンタル粉末は粗粒で樹脂状になり易く、そして同電容量の大変低い電解コンデンサーの陽極を製造することになる。反応容器成分の化学的腐蝕活性に基づき、相当量の不純物が製品に移行する。

タンタル粉末はまた  $K_2TaF_7$  を還元試薬と混合すると、不活性雰囲気において発熱反応を生じて製造される。米国特許第 4,231,790号を参照されたい。発熱反応が自然に生ずるまで、密閉容器内の装填材料を間接的に加熱する。この反応を規制できないと、広範囲の粒径を有する粉末を生成する。この粉末は電解質粉末と比較して単位重量当りの表面積は大きい。特に電解コンデンサー用の陽極の生産には不適当なものとして分類される。

通常、タンタル粉末は、溶融塩又は溶融稀釈剤で事前に溶解した  $K_2TaF_7$  にナトリウムを加えて工業的に生産する。この反応では、 $K_2TaF_7$  及び稀釈剤を反応容器中、塩混合物の溶融点以上の温度に加熱する。次いで液体ナトリウムを加える。この浴は内部攪拌機で攪拌しながら実質的に等温状態に保持する。電解コンデンサーの陽極の製造に満足するためには、所望の粒径分布を得るようにする必要がある。このような粉末から製造した陽極での電容容量は、代表的

には中間的な範囲のもので、7000cv/g 以下の範囲よりは大きく、そして一般には 15000cv/g より高いということはない。このような攪拌液相反応の応用としては、稀釈塩を攪拌液に導入することが包含される。 $NaCl$  の如き公知の稀釈塩を  $K_2TaF_7$  に添加すると、浴温度が低下する。しかしながら、このような応用例は、大変細かい粉末の重集物、不純物の吸収及び過度に細かいものが製造される原因となる。

他の方法は、固体稀釈塩及び  $K_2TaF_7$  を液体ナトリウムと共に混ぜ合せ、そしてこの混合物を自発的発熱反応が始まるところまで加熱する。発生した発熱反応は容易には調整することができず、従って粒径の異なる、広範囲の粒径分布と種々の電気特性を有する粉末特性のものとなる。この種の粉末は、電解コンデンサーの陽極を製造する前に、微細なそして粗粒の粒子を取り除く必要がある。

既に上に述べたように、タンタルペレットの容量は焼結粉末の表面積の直接関数 (function) である。勿論、ペレット当りの粉末のグラムを増加することによって、表面積をより多くすることはできる。しかしながら、経済的な面からして、使用されるグラム当りの粉末の表面積を増加するような手段に発展の原点を合せるべきである。タンタル粉末の粒径を減少させることにより単位重量当り表面積が増加した製品になるので、サイズを減少させることにより他の悪い特性を伴わないようにして、タンタル粒子をより小さくするような方法を開発せなくてはならない。

種々のタンタル粉末処理方法は、選定した小さな所望の粒径、従って表面積の増加した粉末を最大限に生産するように行っている。例えば、米国特許第 4,149,876号では還元方法によりタンタル粉末製品の粒径を調整する方法が開示され、ここでの液体ナトリウムは  $K_2TaF_7$  及び稀釈塩の溶融浴に加えられる。ナトリウム金属は、還元

温度に至るまで高い割合で加える。ナトリウムの注入速度（反応器への供給速度）は最終製品の粒徑に逆の効果をもつことが報告されている。ナトリウムの注入を多くして温度の調整を行う問題は、反応器中の反応混合物を冷却する手段による熱の放出の点である。冷却の採用は結局処理時間及び得られる粉末の粒徑を顯著に減少させることができる。と報告されている。

高表面積タンタル粉末を形成するのに寄与する他の要因は、還元反応において塩化ナトリウムの如き稀釈塩を多量に使用することである。このような稀釈剤はまたこの系における内部熱吸収剤として作用する。

更に微粒徑で高表面積のタンタル粉末を製造する重要な要件は、ナトリウムを溶融浴に注入する時の温度である。より低い温度では微粒子の形成を促進する。

粒徑を規制する他の重要な要件は還元温度である。

既に述べたように、約 760° から約 850° の温度では、より小さい粒子を形成する傾向があり、一方約 850° から約 1000° の温度では幾分大きい粒子を形成する傾向にある。

米国特許第 4,149,876 号によると、上述した要件（多量の稀釈剤、低溶融浴温度、ナトリウムの急速な供給及び成長課程での一定温度を維持するための冷却手段の利用）を組合せて、均一で微粒徑の高表面積タンタル粉末を製造できる有利な点がある。

すでに概要を述べたすべての反応において、タンタル化合物を還元金属で還元してタンタル粉末を製造する場合、反応体を混ぜ合せそして密閉容器の中で発熱反応が自発的に始まるまで加熱するか、又はタンタル化合物の溶融浴を保持しそしてタンタル化合物をタンタル粉末に還元するように還元金属を浴に供給する。

特公昭38-8号公報において、冶金上の目的に適したタンタル金属

は、約 500° 以下の温度に加熱した  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  結晶を沸騰点に近い温度に維持したナトリウムの浴に徐々に滴下する方法によって製造することができ。

特公昭43-25910号公報では、特公昭38-8号の内容について検討し、そしてそこでの文献は冶金上有用な純度を有するタンタル生成物の製造方法を開示しているが、一方5ミクロン以下及び100ミクロン以上の粒徑を有する生成物はコンデンサーの適用には不適当であろうと述べている。この後者の文献は、稀釈剤を含んだ  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を徐々に攪拌した液体ナトリウム浴に加える前者の方法の改良を教示している。比表面積約  $750\text{cm}^2/\text{g}$  以下である5ミクロンと100ミクロンの間のタンタル粉末が得られている。しかしながら、この文献ではこの製品はコンデンサー用グレードのタンタル粉末としてこの製品を定義しているが、現在の標準からしてこの粉末はコンデンサー用としては満足できない低容量のものである。

米国特許第 4,684,399 号には、還元金属で反応を行う課程でタンタル化合物を連続的に又は増量していくような手法で反応器に加えて、タンタル粉末を製造する方法が開示されている。この連続添加の割合又は増量していく量は、所望するタンタル粉末製品によって変えることができる。連続添加又はより少量の増量は容量を増大させるのに好ましいものである。

以後連続添加という用語は、タンタル化合物又は還元剤の中断することない添加の期間を意味する。

上述の方法を用いる種々のドーパント (dopant) により微細粒の収率を上げることにも知られている。米国特許第 3,825,802 号及び同第 4,009,007 号には、コンデンサーの静電容量及びタンタル粉末の流動性を改善するための方法として膜を使用することを開示している。米国特許第 4,582,530 号には、ドーピング剤として磁質を

添加することが開示されている。酸素及び他のドーパントの使用は、また当業者において良く知られている。すでに説明したように、コンデンサーに使用するタンタル粉末の生産における重要な考慮は純度についてである。通常タンタル粉末に見られる不純物は軽い不純物（又は低分子量）又は重い不純物（又は高分子量）として分類される。低分子量不純物は、一般には粉末を洗浄するのに使用される水から由来する炭素、カルシウム及びアルミニウム、反応素材から由来する酸素、塩素、ナトリウム及びカリウム、並びにタンタル粉末を空気又は水と接触する時に生ずる酸素及び水素が含まれる。一般に、低分子量不純物の殆んどは焼結の課程で蒸発し、それ故にコンデンサー性能には特に悪い影響を与えない。

高分子量不純物は  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Co}$  及び他の金属が含まれる。高分子量不純物は、一般には高温焼結後であっても粉末に残っている。それ故に、タンタル粉末中の重量不純物の程度がタンタル粉末の形成課程で還元されないと、それらは残って、そしてコンデンサー性能に悪い影響を与える。

一般には重量不純物の源は、タンタル粉末を製造する還元課程で使用される装置である。この装置は還元セル、皿、及び反応素材と接触する攪拌機である。装置は通常ニッケル、鉄又は合金から出来ていて、反応条件下反応成分によって容易に侵され易い。

一つの考え方によれば、粉末形成の課程で、反応器の金属表面に金属酸化物の薄膜が形成し、そしてこの膜が溶解して金属イオンを形成し、このものがタンタル粉末マトリックスに混合されて、重量不純物が生成される。金属酸化物の薄膜は、反応器中の空気が反応器の金属表面を侵して形成される。約 80° 又はそれ以上の処理温度において、金属酸化物はより急速に形成される。一方、稀釈塩又はタンタル化合物によって吸収された水は、約 80° 以上の温度におい

て遊離し、そして反応器の金属表面を侵して金属酸化物の薄膜を形成する。稀釈塩又はカリウム塩が反応熱又は外部からの加熱により溶融状態になると、金属酸化物薄膜が溶融素材中に溶解して金属イオンを形成する。

反応器の金属表面上の金属酸化物膜の形成の阻止、そしてタンタル粉末の製造課程での重量不純物源の除去により、高表面積で高純度タンタル粉末を製造することは有利なことである。

#### 発明の概要

反応器の金属表面上での金属酸化物膜の形成を阻止し、これにより重量不純物源を制限して高純度タンタル粉末を製造する新規な方法を新たに見出した。本発明に従えば、タンタル粉末を製造するのに使用される反応器の金属面より高い熱力学ポテンシャル及び化学活性を有する少量の活性成分を、反応器を反応温度に加熱する前に反応器に加える。

本発明は限定されるものではないが、低規模の不純物とする一つの考え方として、容器内の空気又は湿気が加熱により活性成分と反応し、そして反応器の金属面と反応して金属酸化物膜を形成する遊離の空気又は湿気を阻止することである。

活性成分は反応温度における反応器及び攪拌機の金属よりも高熱力学ポテンシャル及び化学的活性を有する化合物である。熱力学ポテンシャル及び化学的活性の用語は、酸化反応における活性成分の平衡定数及び反応速度に関連する。

活性成分は、限定するものではないがアルカリ金属及びアルカリ土類金属である。炭素又は塩素の如き他の元素も、活性成分としての熱力学ポテンシャル及び化学活性水準を満たせば使用される。好ましい活性成分はナトリウム及びカリウムである。酸素又は湿気

と反応した後、これら金属は溶融塩の一部としてのナトリウム及びカリウムイオンを形成し、そしてそれ故にタンタル生成物を汚染することがない。更に、ナトリウム及びカリウムは低融点で高蒸気圧を有するので、他の元素より活性である。他の活性成分は、酸化しそれに続いて溶融稀釈剤から蒸発するか、又は溶融稀釈剤の中に残る。これら二三について挙げれば、セジウム又はルビジウムがこれらに含まれる。

反応器に加える活性成分の量は、反応器中の湿気及び酸素の一部、好ましくは全部と反応するのに十分な活性成分の量である。一般に、この量は反応器中の湿気及び空気量により1グラムよりは多い。活性成分を導入した後、反応器を加熱し、そして当業者に良く知られた方法によりタンタル化合物を還元剤と反応させてタンタル金属に還元する。好ましくは、タンタル化合物は還元金属と反応させてタンタル金属に還元する。上で述べたように、タンタル化合物及び／又は還元金属は、還元反応の課程で連続的に又は増加していくような方法で反応器に導入する。連続添加の割合、又は各増加していくような量は、タンタル粉末生成物の特性に基づいて変る。連続添加又はより少量の増加添加は、好ましい高表面積となる傾向になる。

タンタル化合物は還元金属による反応によりタンタル金属に還元する化合物であり、そして便利でありそして望ましい物理的状態において使用して良い。このような化合物は代表的にはフルオロタンタルカリウム ( $K_2TaF_7$ )、フルオロタンタルナトリウム ( $Na_2TaF_7$ )、塩化タンタル ( $TaCl_5$ ) 及びこれらの混合物、が含まれ、またフルオロニオブカリウム ( $K_2NbF_7$ ) 及びフルオロコロンビウムカリウム ( $K_2CbF_7$ ) もタンタルと化学的に類似するので、この定義の中に含めることができる。好ましいタンタル化合物はフルオロタンタルカリウムである。 $K_2TaF_7$  の添加の好ましい形態は固体であるが、他の

形態でも満足できる。

還元反応によりタンタル粉末と金属塩を生成する。還元反応が完了した後、タンタル粉末と金属塩の反応体を水にさらして塩を溶解し、次いでタンタル粉末を回収する前に酸洗浄を行う。タンタル粉末を次いで当業者において良く知られている方法により乾燥し、選別し、ドーブルしそして熱処理を行う。

本願方法により得られたタンタル粉末は、フィッシャーサブシーブ粒徑 (Fisher Subsieve Particle Size) が5ミクロン以下そしてBET表面積が約  $0.2m^2/g$  より大きい。鉄、ニッケル、クロム及びモリブデンの純度は、同様の装置を用い15ppm より大きい鉄及びニッケルの通常のレベルと対照的に、いづれも15ppm より少ない。

本願発明方法の一つの利点は、本願方法により低不純物レベルのタンタル粉末を製造することである。

本発明の好ましい方法の利点は、タンタル化合物及び／又は還元化合物を還元反応の課程で連続的に又は増加させるような方法で反応器に加えると、特にコンデンサーの使用に有利な低不純物レベルの高表面積タンタル粉末が得られる。

本発明の他の利点は、次のより詳細な記述及び請求の範囲から明確になるであろう。

#### 本発明の詳細な説明

本発明に従えば、タンタル粉末を製造するために反応器が反応温度に加熱される前に、使用される反応器の金属面より熱力学的ポテンシャル及び化学的活性が高い少量の活性成分を反応器に加え、そして次に還元剤によるタンタル化合物が反応器内で還元されてタンタル粉末を生成する。活性成分は反応器内部の空気及び湿気を吸引し、反応器の金属表面に反応器の金属表面と反応して酸化物質を

形成する空気及び湿気を除去する。反応器に加える活性成分の量は、反応器内に存在する少なくとも一部分そして好ましくは全部の空気及び湿気と反応するのに十分な量である。活性成分及び稀釈剤の添加が行われた後、反応器を不活性ガスでパージするか又は減圧にして、容器内部の空気及び湿気の量を減少させる。次に反応器を熱し、そしてタンタル化合物の還元反応を進行させる。

本願発明方法において使用される反応器は、タンタル化合物の還元を促進してタンタル粉末を製造するのに使用される当業者に良く知られた反応器である。一般に、代表的な反応器は、反応容器、その蓋、攪拌機、サウエル、ガスの導入及び排出ポート、並びに物質を導入しそして取り出すポートを包含する。代表的には、反応器及び攪拌器は純粋なニッケル、ニッケルベースの合金及び鉄ベースの合金から作られている。

本発明の一つの特徴として、高純度、高表面積のタンタル粉末は次の如くして製造される。純粋なニッケル反応器を準備し、そして下記の例1に説明されるように空気の漏れないように調べる。次いで反応器の蓋入ポートを開き、そして少量の活性成分を反応器に加える。活性成分を加えた後、 $H_2O$  の如き稀釈塩を反応器に加える。稀釈剤を加えた後又は同時に活性成分を加えることは当業者において認識できることであろう。好ましくは、稀釈剤、タンタル化合物及び還元剤を加える前に活性成分を加える。これらの化合物を加えた後、反応器をアルゴンで約4時間パージして、更に空気及び湿気との接触を少なくする。次いで反応器を炉の中に入れ、そして約4時間約500℃に加熱する。

4時間パージを行うか又は同じ時間予備加熱を行った後、温度を700℃と900℃との間に上昇させ、そして稀釈剤が溶融するのに要する時間、その状態で維持する。約5から60分後、溶融混合物を攪

拌するために攪拌機を駆動し、そして還元剤を反応器に、好ましくは連続するような手法で導入する。他方、還元剤を加える前にタンタル化合物を加えても良い。

好ましくはタンタル塩は漸次増量しながら反応器に送入する。一般に、増量しながらの添加のタイミングは、還元剤の添加と関連されるので、還元剤の量が特定のレベルに達するとタンタル化合物を増量して加える。他方、タンタル化合物を連続的に反応器に加えると、還元剤も増量的に加える。しかしながら、タンタル化合物と還元剤の両者を連続的に加えても良く、又両者を増量的に加えても良い。

タンタル化合物及び還元剤の特定量を加えた後、いづれの添加は停止する。タンタル化合物と還元剤との間の還元反応が完了するのに必要な温度及び必要な時間、反応器を加熱し、一方攪拌機により反応器内部の溶融混合物を攪拌する。

還元反応が完了した後、空気又は水を循環させて反応器を冷却する。反応器が十分に冷却された後、反応器を開く。続いて水蒸気及び水を反応器に注入して過剰のナトリウムを中和する。

次に、反応物を機械的に立方体に転換し、水で洗浄して稀釈剤を除去しそしてタンタル粉末を抽出する。

抽出されたタンタル粉末は次に酸で処理して、粉末表面上の残った不純物を除去する。

本発明方法によって得られたタンタル粉末は、当業者において良く知られた方法において使用される。

一般にコンデンサーとして使用する場合、タンタル粉末は選別し、ドーブルし、熱処理し、酸化し、ペレットに成形し、約1400℃から約1700℃に焼結し、そして陽極酸化する。コンデンサーを形成する方法は当業界において公知であり、そして本発明において格別に意

殊あるものでもないで、説明はこの程度にする。

次に示す試験方法を採用し、本発明方法によって得られたタンタル粉末を使用したコンデンサーの分析並びに物理的性質の決定及び評価を行った。

タンタル粉末の表面積の決定は、直業のBroussar, Benett, Teller (BET) 法を用いて行った。粒子のサイズは Fisher Subsilve法 (ASTM 30 8330-82) を用いて行った。タンタル粉末の純度は、鉄、ニッケル、クロム及びモリブデンそれぞれの5 ppm までの検出が可能な光発光分光器を用い、タンタル粉末の純度を決定した。

本発明の更なる特徴及び利点は、次に示す実施例から明らかになるであろう。

#### 実施例 1

化学反応器、反応室及び攪拌機を組合せ、装置とした。これら構成物質はニッケル、ニッケルベースの合金又は鉄ベースの合金である。反応装置の空気漏について5インチHg (絶対値) 及び5分間減圧して検査を行った。圧力が5分間で2インチ以下の増加であれば、反応装置は十分に密閉されていると考えられる。

反応器の投入ポートを開口し、そして300ポンドの稀釈剤を反応器に加えた。

次いで反応器は通常のホッパータイプの炉に入れ、そして反応器を約25℃の周囲温度において約10時間 60 SCFH (1時間に1立方フィート、standard cubic feet per hour) の割合でアルゴンを用いてバージした。次いで炉を225℃に加熱し、そしてこの温度で4時間維持した。4時間後、反応温度を約850℃に上げそして稀釈剤を溶解させるために約40分維持した。反応器内部の熔融混合物を攪拌するために攪拌機を回した。約125℃に予熱された液体ナトリウムを1分間に1ポンドの割合で連続的に反応器に投入した。

表 1

| 実施例<br>No. | Na<br>LB | FSS<br>ミクロン | BET<br>M <sup>2</sup> / g | O <sub>2</sub><br>PPH | Fe<br>PPH | Ni<br>PPH | Cr<br>PPH | Mo<br>PPH |
|------------|----------|-------------|---------------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1          | 0        | 0.89        | 0.77                      | 2915                  | 25        | 20        | <5        | <5        |
| 2          | 1        | 0.65        | 1.21                      | 5170                  | <5        | <5        | <5        | <5        |
| 3          | 1        | 0.69        | 1.36                      | 5255                  | <5        | <5        | <5        | <5        |
| 4          | 1        | 0.55        | 1.92                      | 6720                  | <5        | <5        | <5        | <5        |
| 5          | 1        | 0.67        | 1.13                      | 4095                  | <5        | <5        | <5        | <5        |

(注)

FSSは平均粒径の尺度を表わすFisher Subsilve Sizeの略語である。平均粒子が小さければ、表面積は大きくなる。

#### 実施例 6

反応装置、化合物の添加、バージング及び約850℃までの加熱を含め実施例1の方法を繰返した。ここでの実施例では、液体ナトリウムをまた1ポンド/分の連続した割合で加えた。10回にわたって28ポンドづつ増加する割合で、フルオロタンタルカリウムを反応器に加えた。

ナトリウムの添加が全体で83ポンドになった時、液体ナトリウムの添加を止めた。これからの残りの工程は、実施例1で行ったのと同様にして行った。

#### 実施例 7

実施例5の稀釈剤及び構成材料を反応器に加える前に、2-1/2インチの直径で8インチの長さのシリンダーの形状をした1ポンドのナトリウムを加えた点を除いて、実施例6の方法と同様に行った。

この点において、K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>を12回にわけて20ポンドの割合で増量的に反応器に加えた。金ナトリウムが71から72ポンドに達した時、液体ナトリウムの添加を止め、そして攪拌を続けながら900℃において2時間反応器を加熱した。

2時間後、反応器に空気を送って約100℃以下に冷した。水素気そして次に水を反応器に加えて残ったナトリウム及びカリウムを取り除いた。次に反応器を開きそして水を注ぎ出した。洗浄した固体反応物を機械的に立方体に成形した。水で洗浄して塩を取り除いてから立方体をタンクに入れそして水を加えた。水を注ぎ出した後、HCl及びHNO<sub>3</sub>を含む硫酸の混合物を反応器に加えた。全容器を約30-50分間回転して、反応体と酸混合物とを完全に接触させた。注ぎ出した後、酸で処理した粉末を十分にすすぎ洗いして残った酸を取り除き、そして乾燥した。実施例1の方法によって得られたタンタル粉末の性質を表1に示す。

#### 実施例 2, 3, 4及び5

300ポンドの稀釈剤を加える前に、実施例1の方法において準備した反応器に1ポンドのナトリウム棒を加えた。このナトリウムの棒は約2-1/2インチの直径で、8インチの長さのシリンダーの形状をしたものである。

反応器に装填した後、実施例1と同様に残りの工程を行った。実施例2-5において得られたタンタル粉末の性質を次の表に示す。

表 2

| 実施例<br>No. | Na<br>LB | FSS<br>ミクロン | BET<br>M <sup>2</sup> / g | O <sub>2</sub><br>PPH | Fe<br>PPH | Ni<br>PPH | Cr<br>PPH | Mo<br>PPH |
|------------|----------|-------------|---------------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 6          | 0        | 1.18        | 0.79                      | 2700                  | 15        | 30        | <5        | <5        |
| 7          | 1        | 0.82        | 0.90                      | 3385                  | <5        | <5        | <5        | <5        |

#### 実施例 8

ニッケル反応装置を準備し、そして実施例1に示した方法に従って空気の漏れを検査した。2-1/2インチの直径で2インチの長さのシリンダーの形状をした1/4ポンドのナトリウムの棒を使用した。約200ポンドの稀釈剤を加えた。残りの工程は実施例6及び7に従って行った。得られた粉末の性質は次の如くである。

|                |                         |
|----------------|-------------------------|
| FSS            | 1.35 ミクロン               |
| BET            | 0.59 M <sup>2</sup> / g |
| O <sub>2</sub> | 2145 PPH                |
| Fe             | <5                      |
| Ni             | <5                      |
| Cr             | <5                      |
| Mo             | <5                      |

#### 実施例 9

実施例1に述べた方法に従って反応装置を準備した。500℃で4時間加熱する前に、300ポンドの稀釈剤を反応器に入れ、そして周囲条件の下で約10時間 60 SCFHのアルゴンでバージした。次いで炉を820℃に加熱し約30分間攪拌を行った。事前に125℃に予熱した液体ナトリウムを1分間に1ポンドの割合で反応器に加えた。10回で20ポンドづつ増加する割合でK<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>を反応器に加えた。60ポンドのナトリウムを加えた時にナトリウムの添加を停止した。次いで反応器を900℃に加熱し、次いですでに説明した実施例の手法に

